

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039770 A1

(51) 国際特許分類: C07C 317/22, B41M 5/30

五井南海岸 1 2-5 4 日本曹達株式会社 高機能材料
研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013689

(74) 代理人: 松橋 泰典 (MATSUHASHI, Yasusuke); 〒100-
8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達
株式会社内 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003年10月27日 (27.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-315812
2002年10月30日 (30.10.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
100-8165 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo
(JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

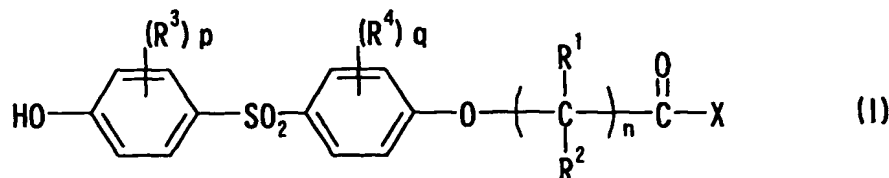
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 肥高 友也 (HI-
DAKA, Tomoya) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市五
井南海岸 1 2-5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研
究所内 Chiba (JP). 藤井 博 (FUJII, Hiroshi) [JP/JP]; 〒
290-0045 千葉県市原市五井南海岸 1 2-5 4 日本曹
達株式会社 高機能材料研究所内 Chiba (JP). 佐藤 真
一 (SATO, Shinichi) [JP/JP]; 〒290-0045 千葉県市原市

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: RECORDING MATERIAL COMPRISING DIPHENYL SULFONE DERIVATIVE AND NOVEL DIPHENYL SUL-
FONE DERIVATIVE COMPOUND

(54) 発明の名称: ジフェニルスルホン誘導体を用いた記録材料及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物

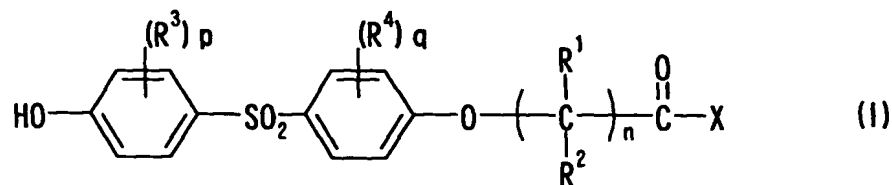
(57) Abstract: A recording material excellent in background storage stability, especially the heat resistance and moist-heat resistance of background. The recording material contains a color-forming dye and is characterized by containing at least one diphenyl sulfone derivative represented by the general formula (I): (I) wherein R¹ and R² each represents hydrogen or C₁₋₆ alkyl; n is an integer of 1 to 6; R³ and R⁴ each represents halogeno, C₁₋₆ alkyl, etc.; p and q each is an integer of 0 to 4; and X represents OR⁵ or NR⁶R⁷, wherein R⁵ represents C₁₋₆ alkyl, C₁₋₆ hydroxyalkyl, (C₁₋₆ alkoxy)C₁₋₆ alkyl, etc. and R⁶ and R⁷ each represents hydrogen, C₁₋₆ alkyl, etc.

[続葉有]

(57) 要約:

地肌の保存性、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性が優れた記録材料を提供すること。

発色性染料を含有する記録材料において、一般式（I）



[式中、 R^1 及び R^2 は、水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 n は、1～6の整数を表し、 R^3 及び R^4 は、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基等を表し、 p 及び q は、0～4の整数を表し、 X は、 OR^5 又は NR^6R^7 を表し、 R^5 は、C1～C6アルキル基、C1～C6ヒドロキシアルキル基、C1～C6アルコキシ-C1～C6アルキル基等を表し、 R^6 及び R^7 は、水素原子、C1～C6アルキル基等を表す。]で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする記録材料により解決できる。

明細書

ジフェニルスルホン誘導体を用いた記録材料及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物

技術分野：

本発明は、ジフェニルスルホン誘導体を含有した地肌の保存性、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性に優れた記録材料、及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物に関する。

背景技術：

発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録できることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時に複写する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料としては、速やかに発色し、未発色部分（以下「地肌」という）の白度が保持され、又発色した画像の堅牢性の高いものが要望されているが、感熱紙の高温乾燥による乾燥時間短縮などの効率性の面から、また高温条件での保存や様々な使用場面から、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性に優れた記録材料が求められている。そのために、発色性染料、顕色剤、保存安定剤等の開発努力がなされているが、発色の感度、地肌並びに画像の保存性等のバランスが良く、十分に満足できるものは未だ見出されていない。

従来から発色感度に優れた記録材料として、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンが知られているが、地肌の保存性は未だ満足できるものではなかった。

また、本発明に類似の化合物が開示されている（例えば、特許文献1～5参照。）。

【特許文献1】

特開昭61-98350号公報（第11-12頁）

【特許文献2】

特開昭61-110136号公報（第4頁）

【特許文献 3】

特開平 3 - 3 3 8 4 4 号公報 (第 4 頁)

【特許文献 4】

特開平 3 - 1 4 9 5 4 5 号公報 (第 7 頁)

【特許文献 5】

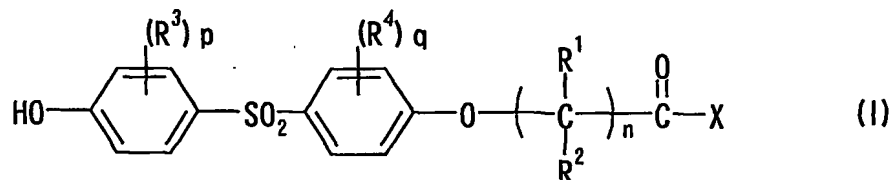
国際公開第 0 1 / 1 6 0 9 7 号パンフレット (第 6 7 - 6 8 頁)

上記特許文献 1 ~ 4 に記載されている化合物の用途は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料であり、特許文献 5 に記載されている化合物は、原料化合物として用いられており、記録材料の顕色剤としての用途は知られていない。

発明の開示：

本発明の目的は、前記のような従来の記録材料が有する欠点を改善し、地肌の保存性、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性が優れた記録材料及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物を提供することにある。

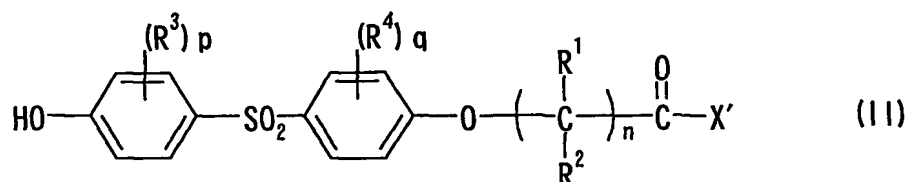
すなわち、本発明の第 1 の発明は、発色性染料を含有する記録材料において、一般式 (I)



〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は C 1 ~ C 6 アルキル基を表し、 n は、1 ~ 6 の整数を表し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C 1 ~ C 6 アルキル基、C 2 ~ C 6 アルケニル基又は C 1 ~ C 6 アルコキシ基を表し、 p 及び q は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数を表し、 p 及び q が、それぞれ 2 以上の整数のとき、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、 X は、 OR^5 又は NR^6R^7 を表し、 R^5 は、C 1 ~ C 6 アルキル基、C 1 ~ C 6 ヒドロキシアルキル基、C 1 ~ C 6 アルコキシ-C 1 ~ C 6 ア

ルキル基、フェノキシ-C 1～C 6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、C 1～C 6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表す。]で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする記録材料である。

また、本発明の第2の発明は、一般式 (II)



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 6アルキル基を表し、 n は、1～6の整数を表し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C 1～C 6アルキル基、C 2～C 6アルケニル基又はC 1～C 6アルコキシ基を表し、 p 及び q は、それぞれ独立して、0～4の整数を表し、 p 及び q が、それぞれ2以上の整数のとき、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、 X' は、 OR^8 又は NR^6R^7 を表し、 R^8 は、C 1～C 6アルキル基、C 1～C 6ヒドロキシアルキル基、C 1～C 6アルコキシ-C 1～C 6アルキル基、フェノキシ-C 1～C 6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、C 1～C 6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表す。ただし、 R^1 が水素原子、 R^2 が水素原子、 n が1、 p が0、 q が0、 X' が OR^8 のとき、 R^8 がエチル基である化合物を除く。]で表されるジフェニルスルホン誘導体である。

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式 (I) 及び (II) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子；メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、

t-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1～C6アルキル基を表す。

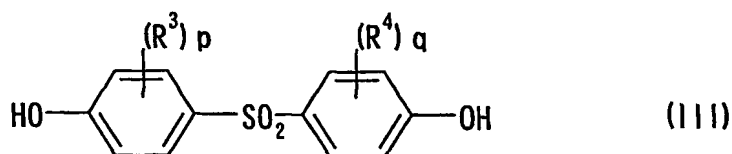
R³及びR⁴は、それぞれ独立して、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1～C6アルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基等のC2～C6のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のC1～C6アルコキシ基を表す。

R⁵及びR⁸は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1～C6アルキル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基等C1～C6ヒドロキシアルキル基；メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のC1～C6アルコキシ-C1～C6アルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のフェノキシ-C1～C6アルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表し、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1～C6アルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいベンジル基を表す。また、上記R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸の置換基を有してい

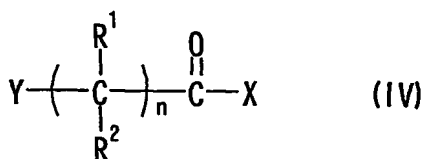
てもよいフェニル基及び置換基を有していてもよいベンジル基の置換基として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等のC1～C6アルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基等のC2～C6のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のC1～C6アルコキシ基が挙げられる。これらの置換基は、複数個有していてもよく、複数個有する場合は、それぞれの置換基は、同じであっても異なってもよい。

ただし、一般式（II）中、 R^1 が水素原子、 R^2 が水素原子、 n が1、 p が0、 q が0、 X' が OR^8 のとき、 R^8 がエチル基である化合物を除く。

本発明で使用する一般式（I）で表される化合物は、一般式（III）



〔式中、 R^3 、 R^4 、 p 、 q は、前記と同じ意味を表す。〕で表される化合物と、一般式（IV）



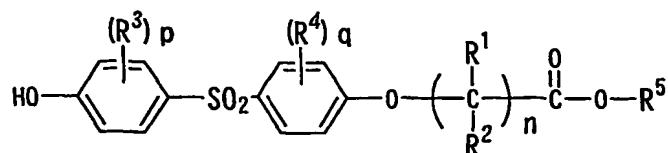
〔式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 n は、前記と同じ意味を表し、 Y は、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表す。〕で表される化合物とを溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

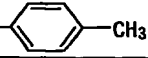
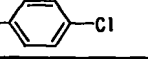
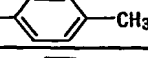
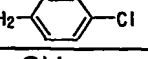
前記溶媒としては、水； N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；アセトニトリル等のニトリル類；メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。

前記塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン類等が挙げられる。これらの塩基は、1種単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。


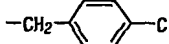
以上のようにして合成することができる化合物を第1表及び第2表に示した。

第1表

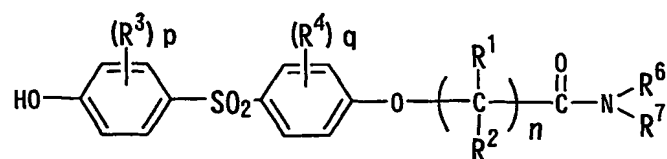


| 化合物No. | R ¹ | R ² | n | (R ³) _p | (R ⁴) _q | R ⁵ | 融点(°C) |
|--------|-----------------|-----------------|---|--------------------------------|--------------------------------|---|---------|
| 1 | H | H | 1 | なし | なし | CH ₃ | 159-161 |
| 2 | H | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | 110-113 |
| 3 | H | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OH | 200-203 |
| 4 | H | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OCH ₃ | |
| 5 | H | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OPh | 125-127 |
| 6 | H | H | 1 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | 126-128 |
| 7 | H | H | 1 | なし | なし | i-C ₃ H ₇ | 141-143 |
| 8 | H | H | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | |
| 9 | H | H | 1 | なし | なし | Ph | |
| 10 | H | H | 1 | なし | なし | CH ₂ Ph | 193-195 |
| 11 | H | H | 1 | なし | なし | -CH ₂ -  -CH ₃ | |
| 12 | H | H | 1 | なし | なし | -CH ₂ -  -Cl | |
| 13 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | CH ₃ | 156-158 |
| 14 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | |
| 15 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OH | |
| 16 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OCH ₃ | |
| 17 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OPh | |
| 18 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | |
| 19 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | i-C ₃ H ₇ | |
| 20 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | |
| 21 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | Ph | |
| 22 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | CH ₂ Ph | |
| 23 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | -CH ₂ -  -CH ₃ | |
| 24 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | -CH ₂ -  -Cl | |
| 25 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | CH ₃ | 153-155 |
| 26 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | 154-156 |
| 27 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OH | |
| 28 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OCH ₃ | |
| 29 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | C ₂ H ₄ OPh | |
| 30 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | |
| 31 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | i-C ₃ H ₇ | |
| 32 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | |

第1表 (つづき)

| 化合物No. | R ¹ | R ² | n | (R ³) _p | (R ⁴) _q | R ⁵ | 融点(°C) |
|--------|-----------------|-----------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--------|
| 33 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | Ph | |
| 34 | CH ₃ | CH ₃ | 1 | なし | なし | CH ₂ Ph | |
| 35 | H | H | 2 | なし | なし | CH ₃ | |
| 36 | H | H | 2 | なし | なし | C ₂ H ₅ | |
| 37 | H | H | 2 | なし | なし | C ₂ H ₄ OH | |
| 38 | H | H | 2 | なし | なし | C ₂ H ₄ OCH ₃ | |
| 39 | H | H | 2 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | |
| 40 | H | H | 2 | なし | なし | i-C ₃ H ₇ | |
| 41 | H | H | 2 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | |
| 42 | H | H | 2 | なし | なし | Ph | |
| 43 | H | H | 2 | なし | なし | CH ₂ Ph | |
| 44 | H | H | 2 | なし | なし |  | |
| 45 | H | H | 2 | なし | なし |  | |
| 46 | H | H | 1 | 3, 5-(CH ₃) ₂ | 2, 6-(CH ₃) ₂ | CH ₃ | |
| 47 | H | H | 1 | 3, 5-(CH ₃) ₂ | 2, 6-(CH ₃) ₂ | CH ₂ Ph | |
| 48 | H | H | 1 | 3, 5-(Br) ₂ | 2, 6-(Br) ₂ | CH ₃ | |
| 49 | H | H | 1 | 3, 5-(Br) ₂ | 2, 6-(Br) ₂ | CH ₂ Ph | |
| 50 | H | H | 1 | 2-Allyl | 2-Allyl | CH ₃ | |
| 51 | H | H | 1 | 2-Allyl | 2-Allyl | CH ₂ Ph | |

第2表



| 化合物No. | R ¹ | R ² | n | (R ³)p | (R ⁴)q | R ⁶ | R ⁷ | 融点(℃) |
|--------|-----------------|-----------------|---|--------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| 52 | H | H | 1 | なし | なし | H | H | |
| 53 | H | H | 1 | なし | なし | CH ₃ | H | |
| 54 | H | H | 1 | なし | なし | CH ₃ | CH ₃ | |
| 55 | H | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | H | |
| 56 | H | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 223-226 |
| 57 | H | H | 1 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | |
| 58 | H | H | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | H | |
| 59 | H | H | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | 209-212 |
| 60 | H | H | 1 | なし | なし | Ph | H | |
| 61 | H | H | 1 | なし | なし | Ph | Ph | |
| 62 | H | H | 1 | なし | なし | CH ₂ Ph | H | |
| 63 | H | H | 1 | なし | なし | CH ₂ Ph | CH ₂ Ph | |
| 64 | CH ₃ | H | 1 | なし | なし | CH ₃ | H | |
| 65 | " | H | 1 | なし | なし | CH ₃ | CH ₃ | |
| 66 | " | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | H | |
| 67 | " | H | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 68 | " | H | 1 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | |
| 69 | " | H | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | H | |
| 70 | " | H | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | |
| 71 | " | H | 1 | なし | なし | Ph | H | |
| 72 | " | H | 1 | なし | なし | Ph | Ph | |
| 73 | " | H | 1 | なし | なし | CH ₂ Ph | H | |
| 74 | " | H | 1 | なし | なし | CH ₂ Ph | CH ₂ Ph | |
| 75 | " | CH ₃ | 1 | なし | なし | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 76 | " | CH ₃ | 1 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | |
| 77 | " | CH ₃ | 1 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | |
| 78 | H | H | 2 | なし | なし | CH ₃ | H | |
| 79 | H | H | 2 | なし | なし | CH ₃ | CH ₃ | |
| 80 | H | H | 2 | なし | なし | C ₂ H ₅ | H | |
| 81 | H | H | 2 | なし | なし | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 82 | H | H | 2 | なし | なし | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ | |
| 83 | H | H | 2 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | H | |
| 84 | H | H | 2 | なし | なし | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | |
| 85 | H | H | 2 | なし | なし | Ph | H | |
| 86 | H | H | 2 | なし | なし | Ph | Ph | |
| 87 | H | H | 2 | なし | なし | CH ₂ Ph | H | |
| 88 | H | H | 2 | なし | なし | CH ₂ Ph | CH ₂ Ph | |

第2表 (つづき)

| 化合物No. | R ¹ | R ² | n | (R ³) _p | (R ⁴) _q | R ⁶ | R ⁷ | 融点(°C) |
|--------|----------------|----------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------|
| 89 | H | H | 1 | 3, 5-(CH ₃) ₂ | 2, 6-(CH ₃) ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 90 | H | H | 1 | 3, 5-(CH ₃) ₂ | 2, 6-(CH ₃) ₂ | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | |
| 91 | H | H | 1 | 3, 5-(Br) ₂ | 2, 6-(Br) ₂ | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 92 | H | H | 1 | 3, 5-(Br) ₂ | 2, 6-(Br) ₂ | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | |
| 93 | H | H | 1 | 2-Allyl | 2-Allyl | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | |
| 94 | H | H | 1 | 2-Allyl | 2-Allyl | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | |

本発明は、発色性染料を使用する記録材料ならばどのような用途にも使用でき、例えば、感熱記録紙等の感熱記録材料、又は感圧複写紙等の感圧複写材料等に利用することができる。

本発明を感熱記録紙に使用する場合には、既知の顕色剤の使用方法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子及び発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロース等の水溶性結合剤の水溶液中に分散された懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

発色性染料に対する一般式（I）で表される化合物の使用割合は、発色性染料 1 重量部に対して、一般式（I）で表される化合物が 1 ～ 10 重量部、好ましくは 1.5 ～ 5 重量部である。

本発明の記録材料の中には、発色性染料並びに、一般式（I）で表される化合物以外に公知の顕色剤、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ 1 種又は 2 種以上含有させることができる。

これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば、保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部及び／又は下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤等を含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの 2 種以上を混合使用することができる。例えば、赤色、青色、緑色の 3 原色の発色性染料又は黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

フルオラン系の発色性染料としては、例えば、3-ジエチルアミノ-6-メチ

ル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エトキシプロピル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノベンゾ[a]フルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(N, N'-ジベンジルアミノ)フルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、2, 4-ジメチル-6-(4-ジメチルアミノフェニル)アミノフルオラン等が挙げられる。

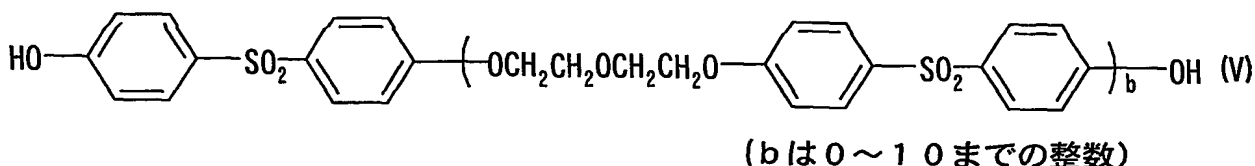
また、近赤外吸収染料としては、3-{4-[4-(4-アニリノ)-アニリノ]アニリノ}-6-メチル-7-クロロフルオラン、3, 3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)ビニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ(フルオレン-9, 3'-フタリド)等が挙げられる。

その他、3, 3-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド等も挙げられる。

前記の顔色剤としては、ビスフェノールA、4, 4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2-ジメチ

ル-3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、ペンタメチレン-ビス(4-ヒドロキシベンゾエート)、2, 2-ジメチル-3, 3-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、1, 7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルチオエーテル等の含硫黄ビスフェノール化合物；4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸イソブチル、4-ヒドロキシ安息香酸クロロベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸ジフェニルメチル等の4-ヒドロキシ安息香酸エステル類；安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-[2-(4-メトキシフェニルオキシ)エチルオキシ]サリチル酸等のサリチル酸類；サリチル酸亜鉛、ビス[4-(オクチルオキシカルボニルアミノ)-2-ヒドロキシ安息香酸]亜鉛等のサリチル酸金属塩；4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアリルジフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラプロモジフェニルスルホン等のヒドロキシスルホン類；N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-アリルベンゼンスルホンアミド

ド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-ベンジルベンゼンスルホンアミド等のベンゼンスルホンアミド類；4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフタル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類；2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒドロキシナフトエ酸のエステル類；トリプロモメチルフェニルスルホン等のトリハロメチルスルホン類；4,4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類；ヒドロキシアセトフェノン、p-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイドロキノーンモノベンジルエーテル、テトラシアノキノジメタン類、2'-ヒドロキシ-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド、3'-ヒドロキシ-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド、4'-ヒドロキシ-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド、2,4-ジヒドロキシ-2'-メトキシベンズアニリド、又は式(V)、



で表されるジフェニルスルホン架橋型化合物若しくはそれらの混合物等を挙げる
ことができる。

画像安定剤としては、例えば、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)-ジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン等のエポキシ基含有ジフェニルスルホン類；1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4-[α-(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ]-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2-プロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフトエ酸誘導体の金属塩（特に亜鉛塩）、2,2-メチレンビス(4,6-tert-ブチルフェニル)フォスフェイトの金属塩、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げる
ことができる。

増感剤としては、例えば、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、N-メチルステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド類；ステアリン酸アニリド、リノール酸アニリド等の高級脂肪酸アニリド類；ベンズアミド、ベンジルアミド等のアミド類；アセト酢酸アニリド、4-アセトトルイジド、サリチルアニリド、4-ヒドロキシベンズアニリド、チオアセトアニリド等のアニリド類；シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(4-ブチルフェノール)類；ジフェニルスルホン及びその誘導体；4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン等の4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類；2, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソプロポキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジペンチルオキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヘキシルオキシジフェニルスルホン等の2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンのジエーテル類；1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2-ナフトールベンジルエーテル、ジフェニルアミン、カルバゾール、2, 3-ジ-m-トリルブタン、4-ベンジルビフェニル、4, 4'-ジメチルビフェニル、m-ターフェニル、ジ-β-ナフチルフェニレンジアミン、1-ヒドロキシ-ナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニル-ビフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン、炭酸ジフェニル等を挙げるができる。

填料としては、例えば、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメント等が使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料 1 重量部に対して 0.1 ~ 1.5 重量部、好ましくは 1 ~ 10 重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

分散剤としては、例えば、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

酸化防止剤としては、例えば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-プロピルメチレンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4-{4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]- α , α -ジメチルベンジル}フェノール等を挙げることができる。

減感剤としては、例えば、脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン誘導体等を挙げることができる。

粘着防止剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を挙げることができる。

光安定剤としては、例えば、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロ

キシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ウンデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-トリデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-テトラデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ヘキサデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2''-プロピルヘプチル)オキシフェニル]ベ

ンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(2"-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-エチルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1'-エチルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プロピルオクチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-4'-(1"-プロピルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、ポリエチレングリコールとメチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとの縮合物等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)エステル、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル)マロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)エステル等のヒンダードアミン系紫外線吸収剤；1, 8-ジヒドロキシ-2-アセチル-3-メチル-6-メトキシナフタレン等を挙げることができる。

蛍光染料としては、例えば、4, 4'-ビス[2-アニノ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-アニノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ

ー1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=二ナトリウム塩、4-[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ]-4'-[2-m-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-フェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩、4, 4'-ビス[2-(2, 5-ジスルホアニリノ)-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩等を挙げる事ができる。

本発明の化合物を感圧複写紙に使用するには既知の顕色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作成する。また、顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シートを作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合には発色剤シートあるいは顕色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作成された両シートを組合せて感圧複写紙が作成される。感圧複写紙として

は、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顕色剤（酸性物質）を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテンツペーパーであってもよい。

その際使用する顕色剤又は本発明化合物と混合して使用する顕色剤としては、従来既知のものが用いられ、例えば酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ベントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質；蔞酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、コハク酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸；安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(2,2-ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸及びこれら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩；p-フェニルフェノール-ホルマリン樹脂、p-tert-ブチルフェノール-アセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顕色剤及びこれらフェノール樹脂系顕色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等を挙げることができる。

本発明で使用する支持体は従来公知の紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発砲プラスチックフィルム、不織布、古紙パルプ等の再生紙等を使用することができる。またこれらを組み合わせたものを支持体として使用することもできる。

また、本発明の式（I）で表される化合物は、高温発色層と、高温発色層とは異なる色調の発色を呈し、かつ高温発色層が発色する温度よりも低い温度で発色する低温発色層を少なくとも1層以上順次設けた多色感熱記録体の顕色剤としても使用することができる。この場合、本発明の式（I）で表される化合物は、高温発色層の顕色剤としても低温発色層の顕色剤としても使用することができる。

発明を実施するための最良の形態：

以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は必ずしもこれだけに限定されるものではない。なお、以下に示す部は重量基準である。

合成例 1

4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチル(化合物No. 1)の合成

攪拌機、温度計を備えた300mlの4口フラスコに4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン50g(0.2mol)、炭酸カリウム27.6g(0.2mol)、ジメチルスルホキシド100mlを常温で添加し、50℃に加温した。その後、クロロ酢酸メチル21.7g(0.2mmol)を添加し、50～60℃で5時間反応を行った。反応終了後、水200mlを加え、MIBKで抽出した。MIBK層は1%炭酸ナトリウム水溶液で数回洗浄して、未反応の4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを除いた後、MIBKを減圧留去し析出した結晶を濾別し、アセトン・クロロホルムから再結晶して4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチル35.0gを得た。収率は54%、融点は159-161℃であった。

合成例 2

4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸-2-ヒドロキシエチル(化合物No. 3)の合成

合成例1でクロロ酢酸メチルをクロロ酢酸-2-ヒドロキシエチルに代えた以外は、合成例1と同様にして4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸-2-ヒドロキシエチルを得た。

合成例 3

4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸-2-フェノキシエチル(化合物No. 5)の合成

合成例1でクロロ酢酸メチルをクロロ酢酸-2-フェノキシエチルに代えた以

外は、合成例 1 と同様にして 4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸-2-フェノキシエチルを得た。

合成例 4

4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸-n-プロピル（化合物 No. 6）の合成

合成例 1 でクロロ酢酸メチルをクロロ酢酸-n-プロピルに代えた以外は、合成例 1 と同様にして 4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸-n-プロピルを得た。

合成例 5

4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸イソプロピル（化合物 No. 7）の合成

合成例 1 でクロロ酢酸メチルをクロロ酢酸イソプロピルに代えた以外は、合成例 1 と同様にして 4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸イソプロピルを得た。

合成例 6

4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸ベンジル（化合物 No. 10）の合成

合成例 1 でクロロ酢酸メチルをクロロ酢酸ベンジルに代えた以外は、合成例 1 と同様にして 4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸ベンジルを得た。

合成例 7

2-〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ〕プロピオン酸メチル（化合物 No. 13）の合成

合成例 1 でクロロ酢酸メチルを 2-クロロプロピオン酸メチルに代えた以外は、合成例 1 と同様にして 2-〔4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノ

キシ] プロピオン酸メチルを得た。

合成例 8

2- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] イソブチル酸メチル (化合物 No. 25) の合成

合成例 1 でクロロ酢酸メチルを 2-クロロイソブチル酸メチルに代えた以外は、合成例 1 と同様にして 2- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] イソブチル酸メチルを得た。

合成例 9

2- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] イソブチル酸エチル (化合物 No. 26) の合成

合成例 1 でクロロ酢酸メチルを 2-クロロイソブチル酸エチルに代えた以外は、合成例 1 と同様にして 2- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] イソブチル酸エチルを得た。

合成例 10

4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸ジエチルアミド (化合物 No. 56) の合成

攪拌機、温度計を備えた 500 ml の 4 口フラスコに 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 30 g (0.12 mol) を入れ、アセトニトリル 50 ml 及びジメチルスルホキシド 50 ml を常温で加えて均一溶液とした。これに炭酸カリウム 8.3 g (0.06 mol) を常温で加えた後、クロル酢酸ジエチルアミド 12.5 g (0.08 mol) を添加、70℃に加熱し 5 時間反応させた。反応終了後、水 200 ml を加え、MIBK 200 ml で抽出した。MIBK 層を 15% NaOH 水溶液 200 ml で 2 回抽出後、水層を 20% HCl 水溶液で pH 4 に調製、析出した結晶を濾別した。この結晶をメタノール、アセトン洗浄することにより 4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸ジエチルアミド 30.5 g を得た。収率は 70%。融点は 223~226℃であった。

合成例 1 1

4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸ジ（n-ブチル）アミド（化合物No. 59）の合成

合成例 10 でクロル酢酸ジエチルアミドをクロル酢酸ジ（n-ブチル）アミドに代えた以外は、合成例 10 と同様にして4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸ジ（n-ブチル）アミドを得た。

実施例 1（感熱記録紙の作成）

染料分散液（A液）

| | |
|--------------------------------|-----|
| 3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン | 16部 |
| ポリビニルアルコール10%水溶液 | 84部 |

顕色剤分散液（B液）

| | |
|--------------------------------|-----|
| 4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸メチル | 16部 |
| ポリビニルアルコール10%水溶液 | 84部 |

填料分散液（C液）

| | |
|------------------|-------|
| 炭酸カルシウム | 27.8部 |
| ポリビニルアルコール10%水溶液 | 26.2部 |
| 水 | 71部 |

塗布液は、A～C液の各組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで十分に摩砕して、A～C液の各成分の分散液を調整し、A液1重量部、B液2重量部、C液4重量部を混合して調整した。この塗布液をワイヤーロード（No. 12）を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した（塗布量は乾燥重量で約5.5g/m²）。

実施例 2

実施例 1 で顕色剤分散液（B液）中、4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノキシ酢酸メチルを4-（4-ヒドロキシフェニルスルホニル）フェノ

キシ酢酸-2-ヒドロキシエチルに代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 3

実施例1で顕色剤分散液(B液)中、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチルを4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸-2-フェノキシエチルに代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 4

実施例1で顕色剤分散液(B液)中、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチルを4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸-n-プロピルに代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 5

実施例1で顕色剤分散液(B液)中、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチルを4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸イソプロピルに代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 6

実施例1で顕色剤分散液(B液)中、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチルを4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸ベンジルに代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 7

実施例1で顕色剤分散液(B液)中、4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ酢酸メチルを2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)

フェノキシ] プロピオン酸メチルに代えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 8

実施例 1 で顕色剤分散液 (B 液) 中、4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸メチルを 2- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] イソブチル酸メチルに代えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 9

実施例 1 で顕色剤分散液 (B 液) 中、4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸メチルを 2- [4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ] イソブチル酸エチルに代えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 10

実施例 1 で顕色剤分散液 (B 液) 中、4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸メチルを 4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸ジエチルアミドに代えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録紙を作成した。

実施例 11

実施例 1 で顕色剤分散液 (B 液) 中、4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸メチルを 4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ酢酸ジ (n-ブチル) アミドに代えた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録紙を作成した。

比較例 1

実施例 1 で顕色剤分散液 (B 液) 中、4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル)

ル) フェノキシ酢酸メチルを4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンに代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録紙を作成した。

試験例1 (動的発色濃度)

実施例1～11及び比較例1で作製した感熱記録紙について、感熱紙発色試験装置(大倉電機(株)製、TH-PMD型)を使用し、1ドットあたり0.72mjの条件で発色させ、その印字濃度をマクベス反射濃度計(Macbeth社製、RD-514)で測定した。測定結果を第3表に示す。

試験例2 (地肌耐熱性試験)

実施例1～11及び比較例1で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、各試験紙を恒温槽(タイプDK-400、YAMATO製)中、90℃、100℃、110℃及び120℃で24時間保持した。

恒温槽で24時間保持した後の地肌濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第3表に示す。第3表から明らかなように、実施例1～11の感熱記録紙は比較例1の感熱記録紙に比較して110℃及び120℃の高温条件においても非常に優れた地肌耐熱性を示すことがわかった。

試験例3 (地肌耐湿熱性試験)

実施例1及び比較例1で作成した感熱記録紙の一部を切り取り、各試験紙を恒温恒湿槽(GL-42型、二葉科学(株)製)中、50℃、湿度80%で2時間及び24時間の条件で保持した。

恒温恒湿槽で2時間及び24時間の条件で保持した後の地肌濃度(マクベス値)を測定した。測定結果を第3表に示す。第3表から明らかなように、実施例1～11の感熱記録紙は、比較例1の感熱記録紙に比べて優れた地肌耐湿熱性を示すことがわかった。

第3表 (評価試験結果)

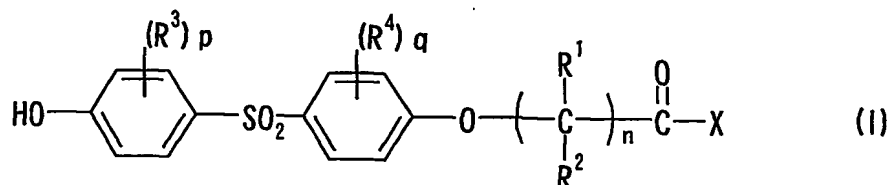
| | 地 肌 オリジナル | 地肌耐湿熱 | | 地肌耐熱性(℃) | | | | 画像濃度 (0.72mj/dot) |
|--------|--------------|-------|------|----------|------|------|------|----------------------|
| | | 2hr | 24hr | 90 | 100 | 110 | 120 | |
| 実施例 1 | 0.06 | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.09 | 0.16 | 1.32 |
| 実施例 2 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 1.14 |
| 実施例 3 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.12 | 0.17 | 0.40 | 1.06 | 1.19 |
| 実施例 4 | 0.05 | 0.05 | 0.04 | 0.07 | 0.17 | 0.56 | 1.24 | 1.33 |
| 実施例 5 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.07 | 0.12 | 0.35 | 1.34 |
| 実施例 6 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 1.25 |
| 実施例 7 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.11 | 1.29 |
| 実施例 8 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.07 | 0.12 | 1.32 |
| 実施例 9 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.11 | 1.34 |
| 実施例 10 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.92 |
| 実施例 11 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.07 | 0.84 |
| 比較例 1 | 0.08 | 0.09 | 0.08 | 0.14 | 0.28 | 1.11 | 1.24 | 1.30 |

産業上の利用可能性：

以上説明したように、本発明によれば、地肌の保存性、特に地肌の耐熱性及び耐湿熱性に優れた記録材料及び新規ジフェニルスルホン誘導体化合物が提供される。

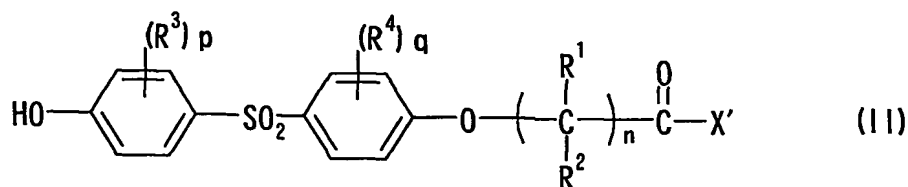
請求の範囲

1. 発色性染料を含有する記録材料において、一般式 (I)



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 n は、1～6の整数を表し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基、C2～C6アルケニル基又はC1～C6アルコキシ基を表し、 p 及び q は、それぞれ独立して、0～4の整数を表し、 p 及び q が、それぞれ2以上の整数のとき、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、 X は、 OR^5 又は NR^6R^7 を表し、 R^5 は、C1～C6アルキル基、C1～C6ヒドロキシアルキル基、C1～C6アルコキシ-C1～C6アルキル基、フェノキシ-C1～C6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、C1～C6アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表す。]で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも1種を含有することを特徴とする記録材料。

2. 一般式 (II)



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C6アルキル基を表し、 n は、1～6の整数を表し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、C1～C6アルキル基、C2～C6アルケニル基又はC1～C6アルコ

キシ基を表し、 p 及び q は、それぞれ独立して、 $0 \sim 4$ の整数を表し、 p 及び q が、それぞれ 2 以上の整数のとき、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよく、 X' は、 OR^8 又は NR^6R^7 を表し、 R^8 は、 $C1 \sim C6$ アルキル基、 $C1 \sim C6$ ヒドロキシアルキル基、 $C1 \sim C6$ アルコキシ- $C1 \sim C6$ アルキル基、フェノキシ- $C1 \sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表し、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、 $C1 \sim C6$ アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいベンジル基を表す。ただし、 R^1 が水素原子、 R^2 が水素原子、 n が 1 、 p が 0 、 q が 0 、 X' が OR^8 のとき、 R^8 がエチル基である化合物を除く。] で表されるジフェニルスルホン誘導体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C317/22, B41M5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C317/22, B41M5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | WO 01/36351 A2 (Corvas International, Inc.), 25 May, 2001 (25.05.01), & US 6638977 B1 | 1-2 |
| X | WO 01/16097 A1 (Sugen, Inc.), 08 March, 2001 (08.03.01), & US 6596772 B1 & EP 1212296 A1 & JP 2003-508382 A | 1-2 |
| X | US 6242169 B1 (Agfa-Gevaert A.-G.), 05 June, 2001 (05.06.01), & EP 987593 A1 & JP 2000-112093 A | 1-2 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 January, 2004 (16.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | DE 3706202 A1 (Agfa-Gevaert A.-G.), 08 September, 1988 (08.09.88), & JP 63-223645 A | 1-2 |
| X | JP 61-110136 A (Konishiroku Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 May, 1986 (28.05.86), Pages 2 to 7 (Family: none) | 1-2 |
| X | JP 61-98350 A (Konishiroku Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 May, 1986 (16.05.86), Pages 1 to 5, 9 to 13 (Family: none) | 1-2 |
| X | DE 2355115 A1 (Erba, Carlo, S.p.A.), 09 May, 1974 (09.05.74), & JP 50-18432 A & FR 2205337 A1 | 1-2 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C317/22, B41M5/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C317/22, B41M5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | WO 01/36351 A2(Corvas International, Inc.)2001.05.25 & US 6638977 B1 | 1-2 |
| X | WO 01/16097 A1(Sugen, Inc.)2001.03.08 & US 6596772 B1 & EP 1212296 A1 & JP 2003-508382 A | 1-2 |
| X | US 6242169 B1(Agfa-Gevaert A.-G.)2001.06.05 & EP 987593 A1 & JP 2000-112093 A | 1-2 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.01.2004

国際調査報告の発送日

10.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | DE 3706202 A1 (Agfa-Gevaert A.-G.) 1988. 09. 08 & JP 63-223645 A | 1-2 |
| X | JP 61-110136 A (小西六写真工業株式会社) 1986. 05. 28 第2-7頁 (ファミリーなし) | 1-2 |
| X | JP 61-98350 A (小西六写真工業株式会社) 1986. 05. 16 第1-5, 9-13頁 (ファミリーなし) | 1-2 |
| X | DE 2355115 A1 (Erba, Carlo, S.p.A.) 1974. 05. 09 & JP 50-18432 A & FR 2205337 A1 | 1-2 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.